

<p>84-136165/22 A26 E36 L01 SUWA 16.08.82  SUWA SEIKOSHA KK *J5 9030-730-A  16.08.82-JP-141818 (18.02.84) C01b-33/12 C03b-20 C03c-03/06  Quartz glass prodn. by sol-gel process - effecting hydrolysis of  alkoxy-silane whilst cooling with ice to suppress exothermic reaction  at less than 10 deg.C</p>	<p>E(31-P1) L(1-A5, 1-F)  NO A CODES 280</p>
<p>C84-057398</p> <p>Improvement comprises effecting the hydrolysis of alkoxysilane  whilst cooling with ice to suppress exothermic reaction at temps.  of less than 10 deg. C and to prevent local polymerisation  reaction, so that quartz glass of high uniformity and  transparency is obtd. The hydrolysis is effected by adding H2O to  ethyl ortho-silicate in molar ratio (H2O)/(Si(OC2H5)4) of 5-15 as  follows:</p> $n\text{Si(OC}_2\text{H}_5)_4 + 4n\text{H}_2\text{O} = n\text{Si(OH)}_4 + 4n\text{C}_2\text{H}_5\text{OH (1)}$ $n\text{Si(OH)}_4 = n\text{SiO}_2 + 2n\text{H}_2\text{O (2)}$ <p>Aq. dil. HCl soln. may be used to accelerate the hydrolysis  reaction. In order to obtain transparent lumpy glass having no  porosity, it is desirable to carry-out slow crosslinking reaction  after formation of a net-like skelton and to finally form a quartz  structure. For this purpose, it is necessary to cease the  hydrolysis reaction (1), stably maintaining resultant  tetrahydroxysilane, and subsequently controlling the  polymerisation reaction so that this is uniformly and slowly  carried-out. (2pp Dwg.No.0/0)</p>	

## ⑫ 公開特許公報 (A)

昭59—30730

⑤Int. Cl.<sup>3</sup>

C 03 C 3/06

C 01 B 33/12

C 03 B 20/00

C 03 C 3/30

識別記号

1 0 1

庁内整理番号

6674—4G

7310—4G

7344—4G

6674—4G

⑬公開 昭和59年(1984)2月18日

発明の数 1

審査請求 未請求

(全 2 頁)

## ⑭石英ガラスの製造法

⑯特 願 昭57—141818

⑰出 願 昭57(1982)8月16日

⑱発 明 者 宮下悟

諏訪市大和3丁目3番5号株式

会社諏訪精工舎内

⑲発 明 者 神戸貞男

諏訪市大和3丁目3番5号株式

会社諏訪精工舎内

⑳発 明 者 土岐元幸

諏訪市大和3丁目3番5号株式

会社諏訪精工舎内

㉑発 明 者 竹内哲彦

諏訪市大和3丁目3番5号株式

会社諏訪精工舎内

㉒出 願 人 株式会社諏訪精工舎

東京都中央区銀座4丁目3番4号

㉓代 理 人 弁理士 最上務

## 明 細 書

## 発明の名称

石英ガラスの製造法

## 特許請求の範囲

ゾルーゲル法を用いて石英ガラスを製造する際、アルコキシシランの加水分解を氷冷下で行なうことにより発熱を10℃以下におさえて局所的な重合反応を防ぎ、均一度・透明度を高めることを特徴とした石英ガラスの製造法。

## 発明の詳細な説明

本発明はアルコキシシランの加水分解を低温で行なうことにより達成される、均一度・透明度の高い石英ガラスの製造法に関する。

ゾルーゲル法は金属アルコキシドを加水分解し、ゲル化させ得られた乾燥ゲルを加熱する非溶融ガラス製造法である。金属アルコキシドを出発原料とすると原料精製が容易であり、溶融法で作

ることが困難な組成でも均質なガラスを比較的低温で作ることができる。溶融法により石英ガラスを作製する場合、原料の調整が困難なうえ純度も低く1700～2000℃の高温を必要とするが、ゾルーゲル法を用いると1000℃以下でガラス化が起こり石英ガラスが得られる。

アルコキシシランの加水分解は溶媒としてアルコールを加え均一系で行なう方法と、アルコールを加えず水と二層のまま激しく攪拌する不均一系で行なう方法とがある。均一系で行なうためには相当量のアルコールが必要であり、反応終了後除去するアルコール量が多いためゲル化が遅く、ゲル化後の収縮率が大きいと割れやゆがみを生じやすい。コスト・安全性・作業効率を考慮するとアルコールを用いず不均一系で行なう方が実用的といえる。

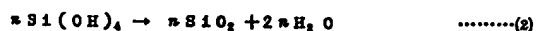
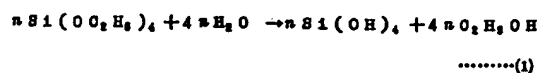
不均一系での加水分解は室温において10分ほどで終了するが発熱し、薄く白濁したコロイド溶液となる。ゲル化乾燥の後得られた乾燥ゲルも白色で、1000℃以下の熱処理では解消できない

。したがって均質であり、比較的低温で石英ガラスが得られることなどのゾルーゲル法の利点を満たしていない。

本発明はかかる欠点を除去したものでアルコキシシランの加水分解を氷冷下で行うことにより、局在的な重合反応を防ぎ、均一度の非常に高い透明なゾルから出発して石英ガラスを製造することを目的とした。

以下実施例に基づいて本発明を詳しく説明する。

現在塊状石英ガラスをゾルーゲル法で製造する場合、オルトケイ酸エチルに対し、水をモル比で  $[H_2O]/[Si(O_2H_5)_2]$  が 5 ~ 15 となる条件で加水分解が行なわれている。反応式は(1)式及び(2)式で示される。



水の量が5倍モル以下だと充分に加水分解せずその乾燥ゲルをその後高温に加熱しても黒化して

均一かつ徐々に重合が進むよう制御しなければならない。

10倍モルの水を0.1規定の塩酸水溶液(pH 1)で用いれば、氷冷下でも完全に加水分解反応が終了し、テトラヒドロキシシランが生成する。また氷冷により反応系の温度は10℃以下に保たれ、十分な透明度が得られる。これ以上温度が上がると白濁が観察されるようになる。なお、加水分解が終了した後は、ゲル化乾燥のため100℃付近まで加熱しても白濁現象は見られない。局在的な重合反応による粒子生成は、加水分解の時の発熱さえ制御すれば防ぐことができる。

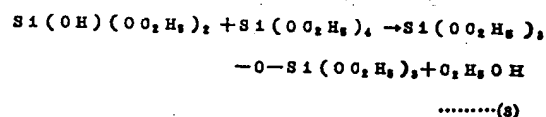
合成石英ガラスをセル等の光学器機に用いる場合、透過率は非常に重要な問題である。ゾルーゲル法は化学合成法であるゆえ非常に高純度の石英ガラスが得られ、従来より光学特性が良くなることが期待できる。そのためには加水分解時における粒子生成を防ぎ、重合反応を均質に進めることが必要である。

以上のように本発明は透明度の高い均質な石英

透明になりにくい。また15倍モル以上の量の水は無意味であり、ゲル化時間を遅らせるため不要である。

溶媒としてエタノールを加えずに2層のまま室温にて激しく攪拌すると、発熱して単一層になるが、わずかに白濁したコロイド溶液となる。なお加水分解反応を促進するために希塩酸水溶液を用いる。

白濁するのは加水分解の時発生する熱により重合反応が促進され、(2)式あるいは脱アルコール重合(3)式によりケイ酸微粒子が大量に生成したためである。



気孔のない透明塊状ガラスを得るには網目状の骨格ができた後、徐々に架橋が進み、最終的に石英構造をとることが望ましい。そのためには(1)式の加水分解反応を完全に終了させ、生成するテトラヒドロキシシランを一度安定に保ち、然る後に

ガラスを製造するために非常に有効である。

以上

出願人 株式会社諏訪精工舎

代理人 弁理士 最上

